

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-265293

(43)Date of publication of application : 18.11.1987

(51)Int.Cl.

C07F 15/00
B01J 31/24

(21)Application number : 61-108888

(22)Date of filing : 13.05.1986

(71)Applicant : TAKASAGO CORP

(72)Inventor : TAKATANI HIDEMASA

OTA TETSUO

NOYORI RYOJI

YAMADA NOBUO

TAKEZAWA TOSHIYUKI

SAYO NOBORU

TAKETOMI TAKANAO

KUMOBAYASHI HIDENORI

AKUTAGAWA SUSUMU

(54) RUTHENIUM-PHOSPHINE COMPLEX

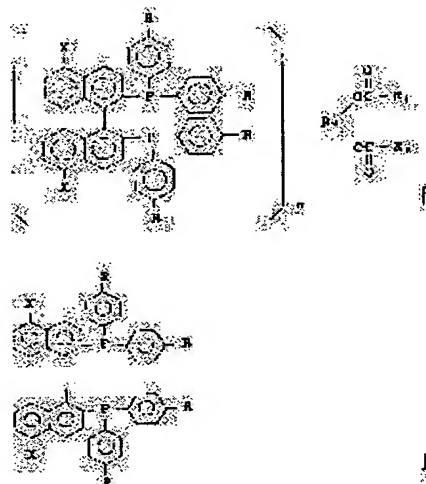
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [X represents H, amino, acetylamino or sulfone; R represents H or lower alkyl; R1 and R2 represent (halogenated) lower alkyl, (substituted) phenyl or α -aminoalkyl, or may link with each other to form alkylene, etc.; n is 1 or 2].

EXAMPLE: [2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl] ruthenium-diacetate.

USE: A catalyst for asymmetric hydrogenation reaction.

PREPARATION: For example, a compound expressed by the formula $Ru_2Cl_4(L)_2(NEt_3)$ (L represents compound expressed by formula II; Et represents ethyl) and a carboxylic acid salt (example; sodium acetate, etc.) are heated in an alcohol solvent such as t-butanol, etc., to carry out reaction, followed by distilling off the solvent and extraction with a solvent such as ether, etc. Then this extraction liquid is subjected to distillation to obtain the compound expressed by formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-265293

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)11月18日

C 07 F 15/00
B 01 J 31/24A-6917-4H
Z-7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)十

⑬ 発明の名称 ルテニウム-ホスフィン錯体

⑰ 特 願 昭61-108888

⑱ 出 願 昭61(1986)5月13日

⑲ 発 明 者	高 谷	秀 正	岡崎市明大寺町字坂下11-72
⑲ 発 明 者	大 田	哲 男	岡崎市明大寺町字西長峯72
⑲ 発 明 者	野 依	良 治	愛知県愛知郡日進町大字梅森字新田135-417
⑲ 発 明 者	山 田	延 男	横浜市保土ヶ谷区瀬戸ヶ谷町298-46
⑲ 発 明 者	竹 澤	敏 之	浦和市内谷3-19-8
⑲ 発 明 者	佐 用	昇	横浜市港北区太尾町917
⑲ 発 明 者	武 富	敬 直	千葉市大木戸町112-7
⑲ 発 明 者	雲 林	秀 徳	茅ヶ崎市中海岸1-4-39
⑲ 発 明 者	芥 川	進	横浜市港北区篠原町1080-22
⑳ 出 願 人	高砂香料工業株式会社 東京都港区高輪3丁目19番22号		
㉑ 代 理 人	弁理士 有賀 三幸 外2名		

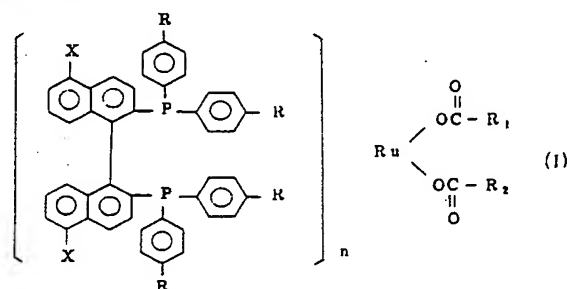
明 細 書

1. 発明の名称

ルテニウム-ホスフィン錯体

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 (I)



(式中、Xは水素原子、アミノ基、アセチルアミノ基またはスルホン基を示し、Rは水素原子または低級アルキル基を示し、R₁及びR₂は低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルキル置換基を有してもよいフェ

ニル基、α-アミノアルキル基またはα-アミノフェニルアルキル基を示すか、あるいはR₁とR₂が一緒になつてアルキレン基を形成し、nは1または2を示す)

で表わされるルテニウム-ホスフィン錯体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、各種有機合成反応、特に不斉水素化反応などの触媒として用いられるルテニウム-ホスフィン錯体に関するものである。

〔従来の技術〕

従来から、多くの遷移金属錯体が有機合成反応の触媒として使用されている。特に貴金属錯体は高価ではあるが、安定で取扱いが容易であるため、これを触媒として使用する多

くの合成研究がなされており、とくに、不斉合成すなわち不斉異性化反応、不斉水素化反応などに用いられる不斉触媒について多くの報告がなされている。特にロジウム金属と光学活性な第3級ホスフィンによる金属錯体は不斉水素化反応の触媒として良く知られており、たとえば、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(以下、BINAPという)を配位子としたロジウム-ホスフィン触媒が報告されている(特開昭55-61937号公報)。また、1例として、INOUEらはCHEMISTRY LETTERS, p. 1007-1008(1985)において、種々のロジウム-ホスフィン触媒を用いてグラニオール、ネロールを不斉水素化して、不斉収率66%で

り、その価格も高価なものであり、これを触媒として用いる場合にはその製品価格中に占めるロジウムの価格の割合が大きくなり、商品の製造原価に影響を与える。これに対しルテニウム金属はロジウム金属に比して安価であり、工業的に有利な触媒として期待されるが、反応の精密化及び応用の点で問題が残されている。従つて、安価で、活性度が高く、かつ持続性があり、しかも不斉反応における高い不斉収率、すなわち生成物の光学純度の高いものを得ることのできる触媒が要求されていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者はこのような工業界の要請にこたえるべく研究を重ねた結果、錯体中の配位子に光学活性をもたないものを用いれば一般合

シトロネロールを得たことを報告している。

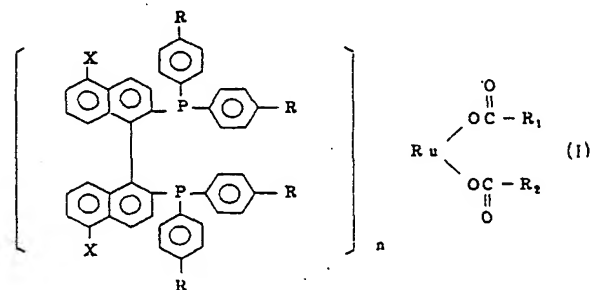
また、ロジウム錯体に比べて、ルテニウム錯体に関する報告は少ないが、BINAP及び2, 2'-ビス(ジ-*p*-トリルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(以下、T-BINAPという)を配位子とした $Ru_2Cl_4(BINAP)_2(NEt_3)$ (以下、Etはエチル基をあらわす)、 $Ru_2Cl_4(T-BINAP)_2(NEt_3)$ のルテニウム錯体が発表されている(IKARIYA ち: J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN., p. 922(1985))。しかしながら、これらは安定性に若干問題があり、また不斉収率にも満足されないという欠点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ロジウム金属はすぐれた錯体触媒用の金属であるが、生産地および生産量が限られてお

成触媒として用いることができ、またこの配位子に光学活性を有するものを用いれば不斉合成触媒として用いることができ、しかも触媒活性度が高い新規なルテニウム錯体を見出し、ここに本発明を完成した。

すなわち、本発明は、一般式(1)

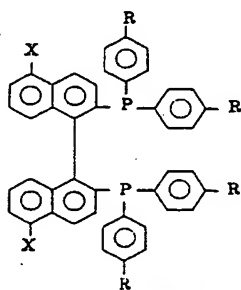


(式中、Xは水素原子、アミノ基、アセチルアミノ基またはスルホン基を示し、Rは水素原子または低級アルキル基を示し、R₁及びR₂は低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル

基、低級アルキル置換基を有してもよいフェニル基、 α -アミノアルキル基または α -アミノフェニルアルキル基を示すか、あるいは R_1 と R_2 が一緒になつてアルキレン基を形成し、 n は1または2を示す)

で表わされるルテニウム金属にカルボキシル基の結合しているルテニウム-ホスフィン錯体を提供するものである。

本明細書において、上記(i)式中の



で示されるBINAP誘導体を、以下「L」とし

ルコール溶媒中で、約20～110℃の温度で3～15時間反応せしめた後、溶媒を留去して、エーテル、エタノール等の溶媒で目的の錯体を抽出した後、乾固すれば粗製の錯体を得られる。このものはそのまま不斉水添反応等の触媒として使用することも出来るが、更に酢酸エチルエステル等の溶媒を用い再結晶して精製することもできる。

本方法において、用いるカルボン酸塩の種類を変えることにより所望のカルボキシル基が導入された目的物を得ることが出来る。カルボン酸塩としては、酢酸ソーダ、プロピオン酸ソーダ、酢酸カリウム、酢酸銀、酪酸ソーダ、イソ酪酸ソーダ、モノクロル酢酸ソーダ、ジクロル酢酸ソーダ、トリクロル酢酸ソ

で表わす。

本発明の新規なルテニウム-ホスフィン錯体(i)は、 $Ru_2Cl_4(L)_2(NEt_3)$ を原料として製造することができる。

原料の $Ru_2Cl_4(L)_2(NEt_3)$ は特開昭61-63690号に開示された製造法により得ることが出来る。ここに用いられる原料のLのうち、Xにスルホン基を有するものは、BINAP等を公知のスルホン化方法により、また、アミノ基を有するものはニトロ化、還元を行うことにより、更にアセチルアミノ基を有するものはアミノ基をアセチル化することにより容易に得られるものである。

$Ru_2Cl_4(L)_2(NEt_3)$ とカルボン酸塩をメタノール、エタノール、*n*-ブタノール等のブーダ、ノニル酸ソーダ、安息香酸ソーダ、*p*-トリル安息香酸ソーダ、グルタル酸ソーダ、オクチル酸ソーダ、アジピン酸ソーダ、フタル酸ソーダ等が用いることが出来る。

トリフロロアセテート基を有する錯体は、上記の如くして得たジアセテート錯体 $Ru(L)(O_2CCH_3)_2$ にトリフロロ酢酸を塩化メチレンを溶媒として約25℃にて約12時間反応せしめることにより得られる。

ルテニウム金属に2当量のLの配位した錯体を製造する場合は、 $RuHCl_2(L)_2$ (特開昭61-63690号に製法が開示されている。)を原料として、これとカルボン酸塩を塩化メチレン等の溶媒中で反応せしめればよい。

光学活性なLを使用することにより対応す

る光学活性なアシル基の結合しているルテニウム-ホスフィン錯体を得ることができる。

かくして得られる本発明のルテニウム-ホスフィン錯体(II)は、不斉水素化反応等の触媒としてすぐれた性能を有するものである。例えばゲラニオール、ネロールなどのアリルアルコールの不斉水素化において、本発明のルテニウム-ホスフィン錯体は、室温における不斉水素化でも非常に高い触媒活性を示し、例えば基質であるゲラニオールの1/5000～1/50000モル濃度の錯体で、反応は速やかに進行し、生成する水素化物はほぼ100%の選択性でシトロネロールをあたえるというすぐれた点を有する。また生成シトロネロールの光学純度は96～98%となり、工業

テート

特開昭61-63690号に開示された方法で得た $\text{Ru}_2\text{Cl}_4 \cdot (\text{(-)-BINAP})_2 \cdot (\text{NEt}_3)_2$ 錯体 1.43 g (0.9ミリモル)と酢酸ソーダ 3.06 g (37ミリモル)を、250 mlのシュレンク管に入れ、充分窒素置換を行つてから、 α -ブタノール 100 mlを加え、12時間加熱還流して反応させた。反応終了後、20 mmHgの減圧下で、 α -ブタノールを留去して乾固した後、エチルエーテル 10 mlで2回抽出した。エチルエーテルを留去して乾固し、得られた固体を更にエタノール 10 mlで2回抽出した。抽出液を濃縮して乾固し、粗製の $\text{Ru} \cdot (\text{(-)-BINAP}) \cdot (\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 1.5 gを得た。このものを更に酢酸エチルエステルから再結晶

的触媒として非常にすぐれた成績を示す。既知の錯体(特開昭61-63690号)では、安定化、シトロネロールへの選択性、基質に対する溶解性において本発明錯体に比べて充分ではなく、また、シトロネロールへの選択性においてはその反応条件によりゲラニオール、ネロールに対して2モルの水素が付加したジヒドロシトロネロールの副生が認められる。

〔実施例〕

次に実施例および使用例によつて本発明を詳しく説明する。

実施例1



(2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル)ルテニウム-ジアセ

を行い、黄褐色の固体 0.79 gを得た。収率 52%。

融点 180～181℃(分解)。

元素分析値： $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$ として

Ru	P	C	H	
実測値(%)	11.85	7.28	68.35	4.61
理論値(%)	12.01	7.36	68.48	4.55

機器分析値は次の通りである。すなわち、 ^1H 核磁気共鳴スペクトル(以下 ^1H NMRと略す)は日本電子株式会社製JNM-GX400型(400 MHz)を用いて測定し、化学シフトはテトラメチルケイ素を内部標準として測定した。また ^{31}P 核磁気共鳴スペクトル(以下 ^{31}P NMRと略す)は日本電子株式会社製JNM-GX400型(161 MHz)を用いて測定

し、化学シフトは85%リン酸を外部標準として測定した。

$^{31}\text{P NMR}(\text{CDCl}_3) \delta \text{ ppm} : 65.00(\text{s})$

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta \text{ ppm} :$

1.75 (s, 6H, $\text{O}=\text{CCH}_3$)

6.5~7.8 (m, 32H, ナフチル環とフェニルプロトン)

実施例 2

$\text{Ru}(\text{(-)-BINAP})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$

(2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル)ルテニウム-ジトリフロロアセテート

実施例 1 の方法で調製、精製した

$\text{Ru}(\text{(-)-BINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 0.46 g (0.51 ミリモル) を、あらかじめ窒素置換を行つたシュレンク管に精秤し、脱酸素を行つた塩化メ

理論値% : 10.64 6.52 60.7 3.40

$^{31}\text{P NMR}(\text{CDCl}_3) \delta \text{ ppm} : 63.016$

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta \text{ ppm} : 6.1\sim 8.2(\text{m}, 32\text{H})$

実施例 3

$\text{Ru}(\text{(-)-T-BINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$

ビス(2, 2'-ビス(ジ-*p*-トリルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル)ルテニウム-ジアセテート

特開昭61-63690号に開示された方法で合成した $\text{RuHCl}(\text{T-BINAP})_2$ 0.45 g (0.3 ミリモル) と酢酸銀 0.11 g (0.66 ミリモル) をシュレンク管に精秤し、この中に脱酸素を行つた塩化メチレン 5 ml を加えて、室温にて12時間かきまぜた。反応終了後、反応液を窒素気流下にセライト上でろ過し、ろ液を濃

チレン 5 ml にとかして均一溶液とした。この中に蒸留精製したトリフロロ酢酸 0.09 ml (1.15 ミリモル) を加えて室温で12時間かきまぜた。反応終了後、反応液を濃縮乾固して粗製の錯体 0.6 g を得た。この錯体をトルエン 1 ml にとかし、ヘキサン 5 ml を少量ずつ加え、室温で一夜放置し、析出した固体をろ取して、減圧下 (0.2 mmHg) で10時間乾燥して、精製錯体 0.339 g を得た。収率 70%。得られた錯体は元素分析、機器分析の結果から $\text{Ru}(\text{(-)-BINAP})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ であることを確認した。

元素分析値 : $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$ として

Ru P C H

実測値% : 10.47 6.43 60.89 3.57

縮乾固して粗製の錯体 0.57 g を得た。この錯体をトルエン 1 ml に溶解し、ヘキサン 5 ml を徐々に加えて析出した固体を窒素気流下にろ取し、減圧下 (0.5 mmHg) にて室温で乾燥して精製錯体 0.246 g を得た。収率 52%。得られた錯体は元素分析、機器分析の結果から $\text{Ru}(\text{T-BINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ であることを確認した。

元素分析値 : $\text{C}_{100}\text{H}_{88}\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$ として

Ru P C H

実測値% : 6.30 7.53 76.85 5.57

理論値% : 6.41 7.86 76.18 5.50

$^{31}\text{P NMR}(\text{CDCl}_3) \delta \text{ ppm} : 63.79$

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta \text{ ppm} :$

1.94 (s, 6H, $\text{O}=\text{CCH}_3$)

2.34, 2.38 (s, 各12H, CH₃)

6.2~7.8 (m, 56H)

実施例4~16

実施例4~16を表-1にまとめた。

原料のL及びカルボン酸塩の種類をかえたほかは、実施例8は上記実施例2の方法により、実施例14は上記実施例3の方法により、他は上記実施例1の方法に従い、それぞれの錯体を合成した。

なお、表-1中の記号の説明は次の通りである。

t-Bu : ターシヤリーブチル基

i-Pr : イソプロピル基

Ph : フェニル基

BINAP : 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-

(アセチルアミノ)-1, 1'-ビナフチル

1, 1'-ビナフチル

T-BINAP : 2, 2'-ビス(ジ-*p*-トリルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル

t-BuBINAP : 2, 2'-ビス(ジ-*p*-ターシヤリーブチルフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル


スルホン化BINAP : 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5, 5'-ビス(スルホン酸ソーダ)-1, 1'-ナフチル

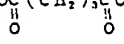
アミノBINAP : 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5, 5'-ビス(アミノ)-1, 1'-ビナフチル

アセチルアミノBINAP : 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5, 5'-ビス

以下余白

表 - 1

実施例	本発明化合物 (分子式)	元素分析値 (%)			³¹ P NMR δ 値	¹ H NMR δ 値
		元 素	実測値	理論値		
4	Ru ((-)-BINAP) (O ₂ Ct-Bu) ₂ (C ₃₄ H ₃₀ O ₄ P ₂ Ru)	Ru	10.63	10.91	65.542(s)	0.895 (s, 18H) 6.4~7.8 (m, 32H)
		P	6.58	6.69		
		C	70.32	70.04		
		H	5.67	5.44		
5	Ru ((-)-BINAP) (O ₂ CPh) ₂ (C ₃₈ H ₄₂ O ₄ P ₂ Ru)	Ru	10.14	10.46	65.601(s)	6.3~8 (m, 42H)
		P	6.33	6.41		
		C	72.30	72.12		
		H	4.56	4.38		
6	Ru ((-)-T-BINAP) (O ₂ CCH ₃) ₂ (C ₃₂ H ₄₆ O ₄ P ₂ Ru)	Ru	11.06	11.26	63.215(s)	1.77 (s, 3H) 1.84 (s, 3H) 2.38 (s, 12H) 6.2~7.8 (m, 28H)
		P	6.76	6.90		
		C	69.68	69.56		
		H	5.33	5.16		
7	Ru ((-)-BINAP) (O ₂ C-  -CH ₃) ₂ (C ₄₀ H ₄₆ O ₄ P ₂ Ru)	Ru	9.98	10.17	65.055(s)	2.3 (s, 6H) 6.4~8.3 (m, 40H)
		P	6.07	6.23		
		C	72.64	72.50		
		H	4.89	4.66		
8	Ru ((-)-T-BINAP) (O ₂ CCF ₃) ₂ (C ₃₂ H ₄₆ F ₆ O ₄ P ₂ Ru)	Ru	9.89	10.05	59.910	2.351 (s, 12H, CH ₃) 5.8~8.1 (m, 28H)
		P	5.82	6.16		
		C	62.27	62.09		
		H	4.15	4.01		

9	Ru ((-)-t-BuBINAP) (O ₂ CCH ₃) ₂ (C ₃₄ H ₇₀ O ₄ P ₂ Ru)	Ru	9.27	9.48	62.073	1.26, 1.24, 1.22, 1.17 (s, 各9H) 1.84 (s, 6H) 6.40~7.80 (m, 28H)
		P	5.64	5.81		
		C	72.26	72.09		
		H	6.74	6.62		
10	Ru ((+)-アミノBINAP) (O ₂ CCH ₃) ₂ (C ₄₈ H ₄₀ N ₂ O ₄ P ₂ Ru)	Ru	11.43	11.59	63.174	1.88 (s, 6H) 3.24 (s, 4H) 6.20~7.50 (m, 30H)
		P	6.97	7.11		
		C	66.30	66.13		
		H	4.73	4.62		
		N	3.24	3.21		
11	Ru ((+)-アセチルアミノBINAP) (O ₂ CCH ₃) ₂ (C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₄ P ₂ Ru)	Ru	10.44	10.57	63.832	1.92 (s, 6H) 2.61 (s, 6H) 6.75~7.75 (m, 32H)
		P	6.35	6.48		
		C	65.48	65.34		
		H	4.79	4.64		
		N	2.97	2.93		
12	Ru ((+)-スルホン化BINAP) (O ₂ CCH ₃) ₂ (C ₄₈ H ₃₈ O ₁₀ P ₂ RuNa ₂ S ₂)	Ru	9.83	9.66	61.524	1.95 (s, 6H) 6.75~8.7 (m, 30H)
		P	6.11	5.92		
		C	55.03	55.12		
		H	3.35	3.47		
13	Ru ((-)-BINAP) (OC(CH ₃) ₂ CO) ₂ 	Ru	11.69	11.84	61.61 61.47	1.20~2.45 (m, 6H) 6.30~7.90 (m, 32H)
		P	7.13	7.26		
		C	69.05	68.93		
		H	4.57	4.49		

14	$\text{Ru}(\text{(-)-T-BINAP})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ ($\text{C}_{100}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{F}_6\text{P}_2\text{Ru}$)	Ru	5.92	6.00	61.48	2.35, 2.48 (s, 各12H) 6.20~7.80 (m, 56H)
		P	7.28	7.35		
		C	71.48	71.30		
		H	4.85	4.79		
15	$\text{Ru}(\text{(-)-BINAP})(\text{O}_2\text{CCHCH}_2\text{Ph})_2$ NH_2 ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$)	Ru	9.47	9.61	50.52	2.50~3.10 (m, 10H) 6.20~7.90 (m, 42H)
		P	5.65	5.89		
		C	70.94	70.78		
		H	5.17	4.98		
16	$\text{Ru}(\text{(-)-BINAP})(\text{O}_2\text{CCH-i-Pr})_2$ NH_2 ($\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$)	Ru	10.41	10.57	51.07	0.28 (d, 6H) 0.62 (d, 6H) 1.20~1.35 (m, 2H) 2.20~2.30 (m, 2H) 2.95 (s, 4H) 6.10~7.90 (m, 32H)
		P	6.24	6.48		
		C	67.95	67.84		
		H	5.73	5.48		

使用例1

200 ml のオートクレープに、セラニオール62g (0.4 モル) と酸素を取り除いたメタノール75 ml を入れ、窒素気流下に、実施例1で得た $\text{Ru}(\text{(-)-BINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 112 mg (0.13 ミリモル) を加えて、水素圧力30 kg/cm^2 、20℃で27時間水素化を行つた。溶媒を留去した後蒸留し、沸点108℃/10 mmHg の留分61.5 g を得た。このものはガスクロマトグラフィー(OV-101(ガスクロ工業株式会社製品)シリカキャピラリーφ0.25 mm、25 m、測定温度100~250℃/3℃/分の条件で測定した)による分析の結果、98.9%のシトロネロールを含んでいた。旋光度は $[\alpha]_D^{25} + 4.96^\circ$ (c 31、クロロ

ホルム)であつた。このシトロネロールをジヨーンズ酸化でシトロネリル酸に導き、 $\text{R-(+)-1-(1-ナフチル)エチルアミン}$ とからアミドを合成し、高速液体クロマトグラフィー(カラムとしてChemco社製Chemoapak, 担体として同社のNucleosil 100-3, φ4.6×300、ヘキサン:エーテル=7:3を溶離液とし、流速1 ml/分、UV 254 nm の検出波長の検出器を用いた。)でジアステレオマーの分離分析を行つた結果、もとのアルコールは(R)-(+)-シトロネロール97.45%と(S)-(-)シトロネロール2.55%の混合物であり、従つて不斉収率は94.9%..であつた。

使用例2~16

使用例1と同様な反応操作により、本発明

のルテニウム-ホスフィン錯体を用いて、ゲ
ラニオールの不斉水添反応を行つた結果を表
- 2 に示す。

表 - 2 中の記号の説明は前記のとおりであ
る。

以下余白

表 - 2

使用 例	本発明化合物	基質/触媒 (モル/モル)	反 応 条 件			反 応 結 果		
			水素圧力 (kg/cm ²)	温 度 (℃)	時 間 (hr)	転化率 %	不斉収率 %	シトロネロールへ の選択性 %
2	$\text{Ru}(\text{---}(\text{BINAP})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	50000	30	20	1.4	98.6	95.5	99.4
3	$\text{Ru}(\text{---}\text{T-BINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$	5000	30	20	3.7	98.7	98.5	99.4
4	$\text{Ru}(\text{---}\text{BINAP})(\text{O}_2\text{Ct-Bu})_2$	1000	30	20	50	99.3	97.1	96.9
5	$\text{Ru}(\text{---}\text{BINAP})(\text{O}_2\text{CPh})_2$	5000			8	97.2	97.5	99.4
6	$\text{Ru}(\text{---}\text{T-BINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$	10000	30	20	8	96.2	98.8	99.8
7	$\text{Ru}(\text{---}\text{BINAP})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	5000	30	20	40	97.2	96.1	99.7
8	$\text{Ru}(\text{---}\text{T-BINAP})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	50000	30	20	12	99.5	97.0	99.8
9	$\text{Ru}(\text{---}\text{t-BuBINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$	10000	30	20	5	96.3	96.3	99.7
10	$\text{Ru}(\text{---}\text{アミノBINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$	5000	30	20	48	98.2	94.1	98.7

6. 補正の対象

入する。

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

- (1) 明細書中、第 11 頁第 1 行

「アシル基の」とあるを

「カルボキシル基の」と訂正する。

- (2) 同、第 17 頁第 11 行

「ミリモルと酢酸銀」とあるを

「ミリモル」と酢酸銀」と訂正する。

- (3) 同、第 18 頁第 7 行

「 $\text{Ru}(\text{T-BINAP})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 」とあるを「 $\text{Ru}(\text{(-)-T-BINAP})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 」と訂正する。

- (4) 同、第 28 頁「表 - 2」中

「使用例 5」の「水素圧力」の欄に「30」

を、および同、「温度」の欄に「20」を挿

手続補正書(自発)

昭和 61 年 7 月 17 日

特許庁長官 黒田明雄 殿



1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 108888 号

2. 発明の名称

ルテニウム-ホスフィン錯体

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 高砂香料工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103)
共同ビル 電話(669)0904代

氏名 (6870) 弁理士 有賀三幸

住所 同上

氏名 (7756) 弁理士 高野登志雄

住所 同上

氏名 (8632) 弁理士 小野信夫

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

- (1) 明細書中、第 22 頁の「表 - 1」中、「実施例 5」の「本発明化合物」の欄

「 $\text{Ru}(\text{(-)-BINAP})(\text{O}_2\text{CPh})$ 」とあるを「 $\text{Ru}(\text{(-)-BINAP})(\text{O}_2\text{CPh})_2$ 」と訂正する。

- (2) 同、第 22 頁の「表 - 1」中、「実施例 6」の「本発明化合物」の欄

「 $\text{Ru}(\text{(-)-T-BINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)$ 」とあるを「 $\text{Ru}(\text{(-)-T-BINAP})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 」と訂正する。

手続補正書(自発)

昭和62年3月27日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

適

1. 事件の表示
昭和61年特許願第108888号

2. 発明の名称
ルテニウム-ホスフィン錯体

3. 補正をする者
事件との関係 出願人
名称 高砂香料工業株式会社

4. 代理人
住所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103)
共同ビル 電話(669)0904代
氏名 (6870)弁理士 有賀 三幸
住所 同上
氏名 (7756)弁理士 高野 登志雄
住所 同上
氏名 (8632)弁理士 野 信夫

5. 補正命令の日付 62.3.28
自 発

ウム塩、フェニルアラニンナトリウム塩、パ
リンナトリウム塩、ロイシンナトリウム塩、
イソロイシンナトリウム塩」を挿入する。

- (5) 同、第17頁第10行

「 $RuHCl(T-BINAP)_2$ 」とあるを

「 $RuHCl((-)-T-BINAP)_2$ 」と訂正する。

- (6) 同、第19頁第3行および第19頁第4行

「実施例4~16」とあるを

「実施例4~17」と訂正する。

- (7) 同、第24頁の「表-1」の末尾に次の欄
を追加する。

6 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の
詳細な説明」の欄

7 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙のとま
りに訂正する。

- (2) 明細書中、第6頁最下行

「は低級アルキル基、」とあるを

「はアルキル基、」と訂正する。

- (3) 同、第10頁第2行

「-トリル安息香酸ソーダ」とあるを

「-メチル安息香酸ソーダ」と訂正する。

- (4) 同、第10頁第4行

「ル酸ソーダ」とある後に

「、グリシンナトリウム塩、アラニンナトリ

17	$Ru((-)-BINAP)(O_2C(CH_2)_4CH_3)_2$	Ru	9.41	9.73	64.25	0.80(t, 6H)
		P	5.61	5.97		0.84~1.35(m, 24H)
		C	72.29	71.73		1.92~2.11(m, 4H)
		H	6.86	6.41		6.46~7.90(m, 32H)

(8) 同、第 26 頁第 14 行

「使用例 2 ～ 16」とあるを

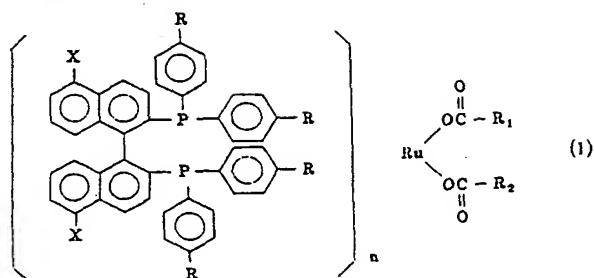
「使用例 2 ～ 17」と訂正する

(9) 同、第 29 頁の「表 - 2」の末尾に次の欄を追加する。

17	Ru	(+)-BINAP	(O ₂ C(CH ₂) ₄ CH ₃) ₂	2000	30	20	50	97.8	97.5	98.9
----	----	-----------	---	------	----	----	----	------	------	------

特許請求の範囲

1. 一般式 (I)



(式中、X は水素原子、アミノ基、アセチルアミノ基またはスルホン基を示し、R は水素原子または低級アルキル基を示し、R₁ 及び R₂ はアルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルキル置換基を有してもよいフェニル基、α-アミノアルキル基または α-アミノフェニルアルキル基を示すか、あるいは R₁ と R₂ が一緒になつてアルキレン基を形成し、

は 1 または 2 を示す)

で表わされるルテニウム-ホスフィン錯体。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載
平 2.12.12発行

昭和 61 年特許願第 108888 号(特開昭
62-265293 号, 昭和 62 年 11 月 18 日
発行 公開特許公報 62-2653 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (2)

Int. Cl. 1	識別 記号	庁内整理番号
C07F 15/00 B01J 31/24		A-8619-4H Z-6939-4G

62-265293
手続補正書(自発)

平成 2 年 9 月 5 日

特許庁長官 植 松 敏 殿



1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 108888 号

2. 発明の名称

ルテニウム-ホスフィン錯体

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 高砂香料工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103)

共同ビル 電話(669)090400

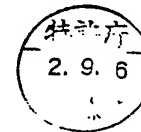
氏 名 (6870) 弁理士 有 賀 三 幸

住 所 同 上

氏 名 (7756) 弁理士 高 野 登志雄

5. 補正命令の日付

自 発



6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書中、第7頁第6～7行及び第9頁第10行

「カルボキシル基」とあるを

「アシルオキシ基」と訂正する。

(2) 昭和61年6月30日付提出の手続補正書中、第2

頁第6行

『「カルボキシル基の」と訂正する。』とあるを

『「アシルオキシ基の」と訂正する。』と訂正す

る。